

06.10.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 20 OCT 2000

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 7月29日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第214974号

出 願 人

Applicant (s):

日本ゼオン株式会社

JP00/05138

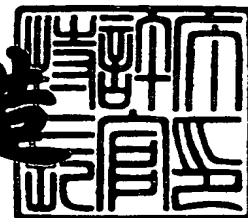
E K W

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 9月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3069283

【書類名】 特許願

【整理番号】 PZ990082

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 61/08

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内

 【氏名】 田崎 聡

【特許出願人】

 【識別番号】 000229117

 【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

 【代表者】 中野 克彦

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 033684

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インキ層を有する成形体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 脂環構造含有重合体からなり、インキにより文字又は模様が表された成形体であって、当該文字又は模様を含む 1 cm^2 の部分のテープ剥離試験における、文字又は模様を表すインキ部分の残存率が 80% 以上である成形体。

【請求項 2】 脂環構造含有重合体からなり、インキにより文字又は模様が表された成形体であって、該インキが濡れ指数 42 dyne/cm 以下である成形体。

【請求項 3】 文字又は模様が、点又は線で構成されている請求項 1 又は 2 いずれかに記載の成形体。

【請求項 4】 インキが、オレフィン樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、環化ゴムから選ばれる少なくとも一種の成分を含有するものである請求項 1 乃至 3 いずれかに記載の成形体。

【請求項 5】 液晶表示素子のバックライト用導光板である請求項 1 乃至 4 いずれかに記載の成形体。

【請求項 6】 容器である請求項 1 乃至 4 いずれかに記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、文字や模様の表された成形体に関し、更に詳しくは液晶表示素子のバックライト用導光板や容器等に使用可能な成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】

ノルボルネン系重合体などの脂環構造含有重合体は、透明性、耐熱性、低吸水性等に優れるため、光学材料として種々の用途、例えば、ノートブック型コンピュータやカーナビゲーション等に使用される液晶表示素子（LCD）のバックライト用の導光板や光拡散板として使用することが提案されている。

導光板は、光源である冷陰極管の光を液晶表示素子側に集めるために、裏面に反射パターンを有する必要があるが、該反射パターンはアクリル樹脂などに無機充填材、白色顔料等を配合したインキを印刷することによって形成できる。

【 0 0 0 3 】

近年、LCDの大型薄型化及び画面の高品質化に伴い、バックライトには今まで以上の高輝度化、低輝度斑等の光学特性が要求される反面、その使用環境はより厳しいものになってきている。そのために導光板の印刷層は一層微細化、複雑形状化する一方、高温高湿度環境（例えば、60℃、90%湿度）に500時間以上の長時間放置しても、界面剥離による輝度低下や輝度斑の上昇が生じず、色褪せ、シワ、フクレなどが生じないものが求められている。

【 0 0 0 4 】

特開平8-5841号公報には、熱変形温度120℃以上の非晶質ポリオレフィン樹脂を成形してなる導光板表面に、白色インキで反射パターンを形成してヒートサイクル試験後の光学特性を評価した例が報告されている。しかしながら、ここでは、湿度66%程度の評価において良好な光学特性を示すものが報告されているだけで、特に高温高湿試験でも輝度低下などが生じない程に光学特性に優れるものではなかった。

【 0 0 0 5 】

一方、特開平5-25424号公報には、ノルボルネン系樹脂成形体の表面に多環アクリレート系共重合体を用いた塗料を塗布した成形品が、50℃、95%、240時間程度の耐湿試験でも、密着性等に優れることが、また、特開平4-122639号公報には、ノルボルネン系樹脂成形品の表面保護のために各種塗料を塗布できる旨がそれぞれ開示されているが、これらの例は、いずれも成形品表面全体に塗料を塗布して成形品を保護するものであった。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、長時間の高温高湿度試験において、インキ層が界面剥離、変形、変色等を生じない成形体、すなわち、文字や模様の、（1）色褪せ、シワ、フクレ等の外観不良、（2）剥離による界面への空気や水の侵入による光学特性

(例えば光の反射率等)の低下、等が生じない成形体を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討の結果、脂環構造含有重合体からなる成形体に、インキにより文字や模様が表されており、一定面積の剥離試験において当該文字や模様のインキ部分の残存率が高い場合に、長時間の高温高湿度試験において、文字や模様を表すインキ部分の層が界面剥離、変形、変色等を生じないこと、すなわち、文字や模様の、(1)色褪せ、シワ、フクレ等の外観不良、(2)剥離による界面への空気や水の侵入による光学特性(例えば光の反射率等)の低下、等が生じないことを見出した。また、本発明者らは、文字や模様が光反射機能を有する場合には輝度低下や輝度斑の上昇が生じないことを見出した。

また、上記の如く剥離試験において残存率が高い文字や模様は、濡れ指数が一定の値以下のインキを印刷することによって得られることを見出した。

本発明は上記これらの知見に基づいて得られたものである。

【0008】

かくして、本発明によれば、脂環構造含有重合体からなり、インキにより文字又は模様が表された成形体であって、当該文字又は模様を含む 1 cm^2 の部分のテープ剥離試験における、文字又は模様を表すインキ部分の残存率が80%以上である成形体が提供される。

また、本発明によれば、脂環構造含有重合体からなり、インキにより文字又は模様が表された成形体であって、該インキが濡れ指数 40 dyne/cm 以下である成形体が提供される。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の好ましい実施の形態について、項目に分けて説明する。

【0010】

本発明における成形体は、脂環構造含有重合体を成形して得られる成形体であり、その表面にインキにより文字又は模様が表されているものである。また、該

成形体表面の文字又は模様を含む 1 cm^2 部分を無作為に選択してテープ剥離試験を行ったときに、当該選択した 1 cm^2 の範囲の文字又は模様を表すインキ部分の面積に対する、剥離しないで残ったインキ部分の面積の割合（残存率）が 80% 以上、好ましくは 90% 以上、より好ましくは 95% 以上であることを特徴とする。

【0011】

なお、上記テープ剥離試験は、JIS K5400 の規格による碁盤目剥離試験に使用するものと同一のテープを用い、 1 cm^2 のエリアに碁盤目状に切れ目を入れない以外は、碁盤目剥離試験と全く同一の方法によりテープを引き剥がして行う。

【0012】

本発明において成形体表面に形成される文字又は模様は、その形状、サイズ等は限定はないが、微細な形状のものが好ましく、具体的には、点（ドット）や線によって表現されているものが好ましい。

【0013】

ドットや線は、インキの層で形成されており、大きさ、形状、色等は使用目的に応じて適宜選択される。ドットや線の大きさ（ドットの場合は直径、線の場合は幅）は、通常サブミクロンから数ミリ程度であり、反射機能等の光学特性を付与する場合には数百ミクロン以上が好ましく、ドットや線の集合体として絵柄等を表わす場合には数ミクロン程度が好ましい。ドットの形状は、円形、四角形、六角形などの多角形などがあるが、円形ドットが好ましく用いられる。ドットや線の色は、反射機能を付与する場合には白、半透明などが好ましく、目盛りやマーク等を表す場合には赤、青、黄の原色や黒などが好ましく、絵柄等を付与する場合には数種類の色を組み合わせるのが好ましい。

【0014】

インキ層の厚みは、特に限定されず、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、反射機能などの光学特性を付与する場合や、目盛りやマーク等を表す場合には、 $1\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $2\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましい。インキ層の厚みが上記範囲にあるときに、密着性、反射性、遮光性、揮発性

等が高度にバランスされて好適である。また、絵柄等を表わす場合には、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ がより好ましい。インキ層の厚みが上記範囲にあるときに、密着性、揮発性、明度等が高度にバランスして好適である。

【0015】

以上のようにドットや線で形成された文字又は模様は、例えば数字やアルファベット、漢字等の文字や、カップ等の目盛りなどとして用いられ、模様は、例えば食器などの装飾用絵柄や、光学部品の光学パターン（反射パターン、ブラックストライプなど）などとして用いられる。

【0016】

具体的に、成形体が導光板の場合には、模様は、光源の光線を導光板の出光面方向（LCDに面する側）に反射させるために該出光面に対して反対側の面（反射面）に形成された反射パターンとして用いられる。反射パターンは、光源からの光線を上記出光面側に均一の明るさで反射するパターンであれば形状等は限定されないが、光源から遠ざかるほどに密度の大きくなるような複数のドットが集合したパターンが好ましい。インキとしては、白色インキ、半透明インキを用いるとバックライトユニットの輝度及び色温度が向上して好ましい。

【0017】

円形ドットパターンの好ましい具体例としては、（１）複数の円形ドットがそれぞれの中心点の間隔が等間隔になるように導光板の反射面上に格子状に配列されたパターン、（２）大きさの等しい複数の円形ドットが、導光板の反射面上に、光源から遠ざかるに従って次第にその間隔が密になるように配列されたパターンなどが挙げられるが、印刷性、光学特性等の観点から、（１）のパターンがより好ましい。

上記パターンにおける円形ドットの中心点間の距離は、通常 $0.1 \sim 2 \text{ mm}$ であり、（２）のパターンの場合には、光源から遠ざかるにつれて次第に小さくなっている。また、ドットの直径は $0.1 \sim 2 \text{ mm}$ であり、（１）のパターンの場合には、光源から遠ざかるにつれて連続的に次第に大きくなっている。

【0018】

成形体が例えば大画面ディスプレイのスクリーンに使用されるレンティキュラーレンズなどの場合には、模様は、コントラストを付与する機能を有する複数の等間隔に配列した黒色の線の集合であってもよい。

【 0 0 1 9 】

本発明においては、上記のような、テープ剥離試験での残存率が高い文字又は模様を形成できるインキは特に限定されないが、脂環構造含有重合体からなる成形体の表面にインキの層を形成したときの J I S K 6 7 6 8 により測定した濡れ指数が 42 dyne/cm 以下、好ましくは 40 dyne/cm 以下、より好ましくは 35 dyne/cm 以下となるインキが好ましい。

【 0 0 2 0 】

インキの組成等は特に限定はないが、一般的なインキと同様に、色料、ビヒクル、補助剤から構成されるものが通常使用される。

【 0 0 2 1 】

色料は有機顔料や無機顔料などの顔料、カーボンブラック、及び染料等を使用することができるが、耐光性、耐薬品性等の観点から、顔料を使用するのが好ましく、さらには無機顔料を使用するのが好ましい。

【 0 0 2 2 】

無機顔料としては、亜鉛華、二酸化チタン、ベンガラ、酸化クロム、コバルトブルー、鉄黒などの酸化物；アルミナホワイト、黄色酸化鉄などの水酸化物；硫化亜鉛、朱、カドミウムイエロー、カドミウムレッドなどの硫化物及びセレン化物；紺青などのフェロシアン化物；黄鉛、ジンククロメート、モリブデンレッドなどのクロム酸塩；沈降性硫酸バリウムなどの硫酸塩；沈降性炭酸カルシウムなどの炭酸塩；含水ケイ酸塩、群青などのケイ酸塩；マンガンバイオレッドなどのリン酸塩；アルミニウム粉、ブロンズ粉、亜鉛末などの金属粉などを使用することができる。

【 0 0 2 3 】

有機顔料としては、ニトロソ顔料；ニトロ顔料；アゾレーキ顔料や不溶性アゾ顔料などのアゾ顔料；酸性染付レーキや塩基性染付レーキなどのレーキ顔料；フタロシアニン顔料；スレン顔料、キナクドリン顔料、ジオキサジン顔料、イソイ

ンドリノン顔料などの縮合多環顔料などを使用することができる。

【 0 0 2 4 】

ビヒクルとは、上記色材を成形体表面に定着、固定する機能を有する成分であり、ポリマー成分、油脂、溶媒から構成され、さらに補助剤として可塑剤、分散剤、消泡剤、レベリング剤、粘度調整剤、密着性付与剤、帯電防止剤、充填剤等を必要に応じて適宜に含有してもよい。また、インキが紫外線や熱等による硬化性を有するものである場合には、さらに重合性モノマーや硬化剤、反応開始剤等を含有してもよい。

【 0 0 2 5 】

ポリマー成分としては樹脂やゴム成分が使用できる。

樹脂の具体例としては、例えば、オレフィン樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、アルキッド樹脂などが挙げられるが、密着性、耐熱性、耐光性などの観点から、オレフィン樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等が好ましく、オレフィン樹脂が最も好ましい。これらの樹脂は、脂環構造含有重合体との密着性を向上させる目的で、疎水性の部分（例えば飽和炭化水素骨格など）を、重合体繰り返し単位中に一定量含んでいるものが好ましい。

【 0 0 2 6 】

オレフィン樹脂としては、ポリエチレンやポリプロピレンなどの鎖状オレフィン樹脂やポリスチレンなどの芳香族ビニル樹脂、環状オレフィン樹脂、エチレン酢酸ビニル樹脂（EVA）などが挙げられる。これらのオレフィン樹脂は溶媒に可溶にするためにマレン酸変性やハロゲン変性されているのが好ましい。

【 0 0 2 7 】

ゴム成分としては、環化ゴム、ポリブタジエン系ゴム、シリコーン系ゴム、アクリル系ゴムなどが挙げられるが、密着性、耐熱性、耐光性などの観点から、環化ゴム、ポリブタジエン系ゴムなどが好ましく、環化ゴムが最も好ましい。

【 0 0 2 8 】

上記のポリマー成分は単独でも2種以上を組み合わせても使用することができるが、鎖状ポリオレフィン樹脂とEVAの混合物として使用するのが、溶媒への

溶解性、成形体への密着性に優れるために最も好ましい。

【0029】

また、上記ポリマーは、光や熱により硬化するものであっても構わない。またポリマーが硬化性の場合には、インキ中に、液状の硬化性モノマーの状態で存在し、塗布後に光や熱により硬化してインキ層を形成しても構わない。

【0030】

インキを成形体表面に載せて、光反射機能等を付与する場合には、インキに充填剤として無機や有機の微粒子フィラーを配合することもできる。フィラーの種類は特に限定されないが、上記ポリマー成分との屈折率差が小さいものが光反射効率が向上できて好ましい。

【0031】

溶媒は上記ポリマー成分を溶解し得るものであれば、限定はなく、脂肪族炭化水素系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、ハロゲン系溶媒などの有機溶媒を使用することができるが、ポリマー成分の溶解性、揮発性等の観点から、脂肪族炭化水素系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒等が好ましい。これらの溶媒は単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。印刷時の粘度変化を少なくすることができる理由により、沸点が100℃以上、好ましくは110℃以上の溶媒を、溶媒全重量中に少なくとも50重量%含有するのが好ましい。

【0032】

ポリマー成分の全部又は一部が、光や熱による硬化性のものである場合には、硬化性モノマーが希釈剤として溶媒のかわりになるため、溶媒を用いなくても構わない。

【0033】

インキの固形分濃度（インキ全重量に対するポリマー成分の含有量）は、塗布性、密着性、揮発性等の観点から、通常5～100重量%、好ましくは10～90重量%、より好ましくは20～80重量%である。

【0034】

また、溶媒に上記ポリマー成分を溶解しない水系溶媒を用いてエマルジョン系

インキとして使用することもできる。

【0035】

文字又は模様の形成方法としては、従来公知の印刷方法を用いることができ、スプレー印刷、ロールコート、カーテンコートなどを用いてもよい。より微細な文字や模様を形成できる方法として、スクリーン印刷、パッド印刷（小さな点（ドット）の集合を転写することにより模様等を印刷する方法。タンポ印刷ともいう）、ラベル埋め込み印刷、インキジェット印刷等の印刷法を用いるのが好ましい。また、文字又は模様を一定形状のパターンにして、反射機能等を持たせる場合には、インキ層を一定の厚さに形成できるスクリーン印刷が好ましく、絵柄等のように、多彩なものや複雑形状の模様を形成する場合には、色の変化を付与でき、複雑形状の形成が容易でかつ形状の自由度が大きいパッド印刷やラベル埋め込み印刷が好ましい。

【0036】

尚、インキの印刷前に、密着性を向上させる目的でコロナ放電処理やプラズマ処理、溶媒等による粗化处理、サンドブラスト処理などの表面処理を施してもよく、プライマー処理を施しても構わないが、生産性、簡便性の観点から、コロナ放電処理を施すのが好ましい。

【0037】

以上のように印刷塗布したインキは、通常、溶媒を除去乾燥してインキ層が形成される。インキが硬化性の場合には、紫外線や電子線を照射したり、加熱することによりインキ層を硬化して形成する。

【0038】

本発明の成形体を構成する脂環構造含有重合体としては、重合体の繰り返し単位中に脂環式構造を含有するものが用いられる。脂環構造含有重合体は、主鎖及び／または側鎖に脂環式構造を有するものであれば格別な制限はないが、機械的強度、耐熱性及び成形性などの観点からは、主鎖に脂環式構造を含有するものが好ましい。本発明で使用する脂環構造含有重合体は熱可塑性のものが好ましい。

【0039】

脂環式構造としては、シクロアルカン構造、シクロアルケン構造などが挙げら

れるが、機械的強度、耐熱性などの観点から、シクロアルカン構造が好ましい。脂環式構造を構成する炭素原子数は、格別な制限はないが、通常4～30個、好ましくは5～20個、より好ましくは5～15個の範囲であるときに、機械的強度、耐熱性、及び成形性の特性が高度にバランスされ、好適である。

【0040】

脂環構造含有重合体中の脂環式構造を有する繰り返し単位の割合は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上である。脂環構造含有重合体中の脂環式構造を有する繰り返し単位の割合が過度に少ないと耐熱性に劣り好ましくない。なお、脂環構造含有重合体中の脂環式構造を有する繰り返し単位以外の残部は、格別な限定はなく、使用目的に応じて適宜選択される。

【0041】

こうした脂環式構造を含有する重合体樹脂の具体例としては、例えば、(1) ノルボルネン系重合体、(2) 単環の環状オレフィン系重合体、(3) 環状共役ジエン系重合体、(4) ビニル脂環式炭化水素系重合体、及びこれらの水素添加物などが挙げられる。これらの中でも、機械的強度、熱安定性、及び成形性の観点から、ノルボルネン系重合体及びその水素添加物、環状共役ジエン系重合体及びその水素添加物などが好ましく、ノルボルネン系重合体及びその水素添加物がより好ましい。

【0042】

(1) ノルボルネン系重合体

本発明に使用されるノルボルネン系重合体は、例えば、特開平3-14882号公報や、特開平3-122137号公報などに開示されている公知の重合体であり、具体的には、ノルボルネン系モノマーの開環重合体及びその水素添加物、ノルボルネン系モノマーの付加重合体、ノルボルネン系モノマーと共重合可能なその他のモノマーとの付加型共重合体などが挙げられる。これらの中でも、耐熱性や耐薬品性を高度にバランスさせる上で、ノルボルネン系モノマーの開環重合体及びその水素添加物が好ましく、ノルボルネン系モノマーの開環重合体水素添加物が特に好ましい。

【0043】

ノルボルネン系モノマーとしては、ビシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプト-2-エン（慣用名：ノルボルネン）、5-メチル-ビシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプト-2-エン、5, 5-ジメチル-ビシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプト-2-エン、5-エチル-ビシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプト-2-エン、5-ブチル-ビシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプト-2-エン、5-ヘキシル-ビシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプト-2-エン、5-オクチル-ビシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプト-2-エン、5-オクタデシル-ビシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプト-2-エン、5-エチリデン-ビシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプト-2-エン、5-メチリデン-ビシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプト-2-エン、5-ビニル-ビシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプト-2-エン、5-プロペニル-ビシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプト-2-エン

【0044】

5-メトキシ-カルボニル-ビシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプト-2-エン、5-シアノ-ビシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプト-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-ビシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプト-2-エン、5-メトキシカルボニル-ビシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプト-2-エン、5-エトキシカルボニル-ビシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプト-2-エン、5-メチル-5-エトキシカルボニル-ビシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプト-2-エン、ビシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプト-5-エニル-2-メチルプロピオネイト、ビシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプト-5-エニル-2-メチルオクタネイト、ビシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物、5-ヒドロキシメチル-ビシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプト-2-エン、5, 6-ジ（ヒドロキシメチル）-ビシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシ-*i*-プロピル-ビシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプト-2-エン、ビシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプト-2-エン、5, 6-ジカルボキシ-ビシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプト-2-エン、ビシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸イミド、5-シクロペンチル-ビシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシル-ビシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプト-2-エン、5-シクロヘキセニル-ビ

シクロ [2, 2, 1] -ヘプト-2-エン、5-フェニル-ビシクロ [2, 2, 1] -ヘプト-2-エン、

【0045】

トリシクロ [4, 3, 1², 5, 0¹, 6] -デカ-3, 7-ジエン (慣用名ジシクロペンタジエン)、トリシクロ [4, 3, 1², 5, 0¹, 6] -デカ-3-エン、トリシクロ [4, 4, 1², 5, 0¹, 6] -ウンデカ-3, 7-ジエン、トリシクロ [4, 4, 1², 5, 0¹, 6] -ウンデカ-3, 8-ジエン、トリシクロ [4, 4, 1², 5, 0¹, 6] -ウンデカ-3-エン、テトラシクロ [7, 4, 1¹⁰, 1³, 0¹, 9, 0², 7] -トリデカ-2, 4, 6-11-テトラエン (1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレンともいう)、テトラシクロ [8, 4, 1¹¹, 1⁴, 0¹, 1⁰, 0³, 8] -テトラデカ-3, 5, 7, 12-11-テトラエン (1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 5, 10, 10a-ヘキサヒドロアントラセンともいう)、

【0046】

テトラシクロ [4, 4, 1², 5, 1⁷, 1⁰, 0] -ドデカ-3-エン (単にテトラシクロドデセンともいう)、8-メチル-テトラシクロ [4, 4, 1², 5, 1⁷, 1⁰, 0] -ドデカ-3-エン、8-メチル-テトラシクロ [4, 4, 1², 5, 1⁷, 1⁰, 0] -ドデカ-3-エン、8-エチル-テトラシクロ [4, 4, 1², 5, 1⁷, 1⁰, 0] -ドデカ-3-エン、8-メチリデン-テトラシクロ [4, 4, 1², 5, 1⁷, 1⁰, 0] -ドデカ-3-エン、8-エチリデン-テトラシクロ [4, 4, 1², 5, 1⁷, 1⁰, 0] -ドデカ-3-エン、8-ビニル-テトラシクロ [4, 4, 1², 5, 1⁷, 1⁰, 0] -ドデカ-3-エン、8-プロペニル-テトラシクロ [4, 4, 1², 5, 1⁷, 1⁰, 0] -ドデカ-3-エン、

【0047】

8-メトキシカルボニル-テトラシクロ [4, 4, 1², 5, 1⁷, 1⁰, 0] -ドデカ-3-エン、8-メチル-8-メトキシカルボニル-テトラシクロ [4, 4, 1², 5, 1⁷, 1⁰, 0] -ドデカ-3-エン、8-ヒドロキシメチル-テトラシクロ [4, 4, 1², 5, 1⁷, 1⁰, 0] -ドデカ-3-エン、8

ーカルボキシテトラシクロ〔4, 4, 1², 5, 1⁷, 1⁰, 0〕ードデカー
 3-エン、8-シクロペンチルテトラシクロ〔4, 4, 1², 5, 1⁷, 1⁰
 , 0〕ードデカー3-エン、8-シクロヘキシルテトラシクロ〔4, 4, 1²
 , 5, 1⁷, 1⁰, 0〕ードデカー3-エン、8-シクロヘキセニルテトラシ
 クロ〔4, 4, 1², 5, 1⁷, 1⁰, 0〕ードデカー3-エン、8-フェニル
 テトラシクロ〔4, 4, 1², 5, 1⁷, 1⁰, 0〕ードデカー3-エン、ペ
 ンタシクロ〔6, 5, 1¹, 8, 1³, 6, 0², 7, 0⁹, 1³〕ーペンタデ
 カー3, 10-ジエン、ペンタシクロ〔7, 4, 1³, 6, 1¹⁰, 1³, 0¹
 , 9, 0², 7〕ーペンタデカー4, 11-ジエンなどのノルボルネン系モノマ
 ーなどが挙げられる。これらのノルボルネン系モノマーは、それぞれ単独である
 いは2種以上組み合わせて用いられる。

【0048】

これらノルボルネン系モノマーの開環重合体は、上記ノルボルネン系モノマー
 を、開環重合体触媒の存在下で重合して得ることができる。開環重合触媒として
 は、例えば、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白
 金などの金属のハロゲン化物、硝酸塩またはアセチルアセトン化合物と、還元剤
 とからなる触媒系、あるいは、チタン、バナジウム、ジルコニウム、タングステ
 ン、モリブデンなどの金属のハロゲン化物またはアセチルアセトン化合物と、有
 機アルミニウム化合物とからなる触媒系を用いられる。重合反応は溶媒中または
 無溶媒で、通常、-50℃～100℃の重合温度、0～50 kg/cm²の重合
 圧力で行われる。

【0049】

ノルボルネン系モノマーの開環重合体水素添加物は、通常、上記開環重合体の
 重合溶液に、水素添加触媒を添加し、水素添加することにより得ることができる
 。水素添加触媒としては、特に限定されないが、通常不均一系触媒や均一系触媒
 が用いられる。

【0050】

ノルボルネン系モノマー、またはノルボルネン系モノマーと共重合可能なその
 他のモノマーとの付加（共）重合体は、例えば、モノマー成分を、溶媒中または

無溶媒で、チタン、ジルコニウム、又はバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒系の存在下で、通常、 $-50^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の重合温度、 $0\sim 50\text{ kg/cm}^2$ の重合圧力で（共）重合させる方法により得ることができる。

【0051】

共重合可能なその他のモノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数2～20の α -オレフィン；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン；1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエンなどの非共役ジエン；などが用いられる。これらの中でも、 α -オレフィン、特にエチレンが好ましい。

【0052】

これらの共重合可能なその他のモノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。ノルボルネン系モノマーと共重合可能なその他のモノマーとを付加共重合される場合は、付加共重合体中のノルボルネン系モノマー由来の結合単位と共重合可能なその他のモノマー由来の結合単位との割合が、重量比で通常30：70～99：1、好ましくは50：50～97：3、より好ましくは70：30～95：5の範囲となるように適宜選択される。

【0053】

(2) 単環の環状オレフィン系重合体

単環の環状オレフィン系重合体としては、例えば、特開昭64-66216号公報に開示されているシクロヘキセン、シクロヘブテン、シクロオクテンなどの

単環の環状オレフィン系単量体の付加重合体を用いることができる。

【0054】

(3) 環状共役ジエン系重合体

環状共役ジエン系重合体としては、例えば、特開平6-136057号公報や特開平7-258318号公報に開示されているシクロペンタジエン、シクロヘキサジエンなどの環状共役ジエン系単量体を1, 2-または1, 4-付加重合した重合体及びその水素添加物などを用いることができる。

【0055】

(4) ビニル脂環式炭化水素系重合体

ビニル脂環式炭化水素系重合体としては、例えば、特開昭51-59989号公報に開示されているビニルシクロヘキセン、ビニルシクロヘキサンなどのビニル脂環式炭化水素系単量体の重合体及びその水素添加物、特開昭63-43910号公報、特開昭64-1706号公報などに開示されているスチレン、 α -メチルスチレンなどのビニル芳香族系単量体の重合体の芳香環部分の水素添加物などを用いることができる。

【0056】

本発明で使用される脂環構造含有重合体の分子量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、シクロヘキサン溶液（重合体樹脂が溶解しない場合はトルエン溶液）のゲル・パーミエーション・クロマトグラフ法で測定したポリイソプレンまたはポリスチレン換算の重量平均分子量で、通常5,000~500,000、好ましくは8,000~200,000、より好ましくは10,000~100,000の範囲であるときに、成形体の機械的強度、及び成形加工性が高度にバランスされて好適である。

【0057】

本発明で使用される脂環構造含有重合体のT_gは、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常80℃以上、好ましくは100℃~250℃、より好ましくは120℃~200℃の範囲である。この範囲において、耐熱性と成形加工性が高度にバランスされ好適である。

【0058】

本発明で使用される脂環構造含有重合体の、280℃、荷重2.16kgfにおけるJIS K6719により測定したメルトフローレートは、使用目的に応じて適宜選択すれば良いが、通常0.1～100g/10min.、好ましくは1～50g/10min.の範囲が好適である。メルトフローレートがこの範囲にあるときに成形体の表面精度や寸法安定性、機械強度が高度にバランスして好適である。

【0059】

本発明においては、上記脂環式構造含有重合体に必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤などの安定剤；有機フィラーや無機フィラーなどの充填剤；染料や顔料などの着色剤；近赤外線吸収剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、脂環構造含有重合体以外の樹脂や軟質重合体などの添加剤を配合することができる。これらの添加剤は、単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができ、その添加量は本発明の目的を損ねない範囲で適宜選択される。

【0060】

本発明の成形体は、その形状は限定されず、板状、ディスク状、シート・フィルム状、筒状、凸レンズ状、凹レンズ状などが挙げられる。成形方法は特に限定はない。例えば射出成形、ダイレクトブロー成形、インジェクションブロー成形、押出成形等の方法が通常用いられる。

これらの成形体は、LCDバックライト用の導光板、食器や薬品容器等の容器、シリンダーや軽量カップなどの軽量用具、レンティキュラーレンズやフレネルレンズなどのシート状レンズ等に好適である。

【0061】

【実施例】

以下、本発明について、製造例、実施例、及び比較例を挙げて、より具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの例に限定されるものではない。

これらの例において、〔部〕は、特に断りのない限り、重量基準である。また、各種物性の測定法は、次のとおりである。

【0062】

(1) Tg は、示差走査熱量計 (DSC 法) により測定した。

(2) 分子量は、特に記載しない限り、シクロヘキサンを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定されるポリイソプレン換算値として測定した。

(3) インキにより形成した文字又は模様 of 密着強度 (残存率) の測定及び耐久試験後の評価は以下の方法により行った。

【0063】

(導光板の場合)

成形体 (導光板) の表面に、後述の方法により入射端面 (光源側) から遠ざかるに連れて次第に大きくなるように形成した直径 0.4~0.7 mm 円形ドットパターン上の、任意の 10 mm×10 mm の正方形のエリアに、JIS K5400 による碁盤目剥離試験に使用するものと同一のテープを貼り、当該碁盤目剥離試験同様の方法でテープを引き剥がした場合の、パターンの残存率 (残存したドットの個数/エリア中のドットの全個数×100 [%]) を求めた。

【0064】

上記方法でパターン残存率を測定した後、該導光板を用いてバックライトユニットを作成し、ユニット組立て直後、及び該ユニットを 60℃、90%RH の高温高湿度環境に 500 時間放置した後のユニットの表面平均輝度及び輝度斑を測定した。

輝度及び輝度斑の測定は、導光板を用いてバックライトユニットを組み立てた後、発光エリアを 9 分割 (縦横それぞれ 3 分割する。) した部分の中心点の垂直方向の上方 60 cm の位置で、色彩輝度計 ((株) トプコン製 BM-7) を用いて輝度を測定し、その 9 点の平均を平均輝度とし、平均輝度に対する最大輝度および最小輝度の偏差 (%) を輝度斑とした。

【0065】

(容器の場合)

黒色のインキを用い、成形体 (直径 140 mm 深さ 40 mm の皿) に、パッド印刷で、0.1~0.3 mm のドットの集合からなる 10 mm×10 mm の正方形のグラデーション付きパターンを形成した。これについて導光板と同様の試験

を行い、パターン残存率（残存インキ面積／エリアの全面積×100 [%]）を求めた。

尚、容器に上記黒パターンを形成して残存率を測定した後に、容器を100℃の沸騰水で30分煮沸消毒を行い、5分放置した後のパターンの外観変化（変色、シワ、フクレ発生等）を評価した。

（4）インキの濡れ指数は、実際に使用したものと同一のインキを、成形体全面に塗布し、JIS K 6768により測定した。

【0066】

〔製造例1〕

窒素雰囲気下、8-エチルテトラシクロ[4.4.0.1²,5.1⁷,10]ードデカ-3-エン（以下、ETDと略す）15部、トリシクロ[4.3.0.1²,5]デカ-3,7-ジエン（ジシクロペンタジエン、以下、DCPという）85部を脱水したシクロヘキサン250部に溶解し、分子量調節剤として1-ヘキセン1.8部を添加して、公知のメタセシス開環重合触媒で重合し、次いで公知の方法で水素添加し、ETD/DCP開環共重合体水素添加物を得た。重合体中の各ノルボルネン類の共重合比率を、重合後の溶液中の残留ノルボルネン類組成（ガスクロマトグラフィー法による）から計算したところ、ETD/DCP=15/85でほぼ仕込組成に等しかった。このETD/DCP開環重合体水素添加物の、重量平均分子量（Mw）は31,000、水素添加率は99.9%、Tgは103℃であった。

【0067】

得られた開環重合体水素添加物100部に、老化防止剤（チバガイギー社製イルガノックス1010）0.2部と、軟質重合体（旭化成社製タフテックH1052）0.2部を添加し、2軸混練機（東芝機械社製TEM-35B、スクリー径37mm、L/D=32、スクリー回転数250rpm、樹脂温度240℃、フィードレート10kg/時間）で混練して押し出し、ペレット化した。

【0068】

〔実施例1〕（導光板の成形）

製造例1のペレットを、80℃、2時間で加熱予備乾燥を行った後、ホットラ

ンナーを有し、且つサイドゲート金型方式の射出成形装置（東芝機械株式会社製の製品番号 IS450）を用いて、射出成形により 10.4 インチの導光板を成形した。

成形条件は、金型温度 110°C、シリンダー温度 290°C、ノズル温度 260°C、ホットノズル（ホットチップ）温度 250°C、ホットランナー温度 250°C、樹脂温度 290°C であった。

得られた導光板は、入光面側の肉厚部の厚みが 2.5 mm、反対側の薄肉部の厚みが 1.5 mm、肉厚部側から薄肉部側にかけての長さ（光源から導光板長手方向への長さ）が 190 mm、直線状光源の軸方向に沿った長さが 280 mm であり、肉厚部側から薄肉部側へ遠ざかる（直線状光源の軸芯と略垂直方向）につれて厚みが漸次薄くなるような楔型であった。

【0069】

得られた導光板の片面に、肉厚部側から薄肉側にかけて次第に大きくなるような複数の白色の円形ドットパターンを、スクリーン印刷により印刷した（円形ドットのサイズは、直径 0.4～0.7 mm；ドットの中心の間隔は 0.8 mm にした。）。インキはオレフィン樹脂を主成分として含有するもの（セイコーアドバンス製：OP-22）を用い、白色インキとメジウム（色濃度調整用の無色インキ）とを重量比 1：1 で混合した後に、希釈溶媒（セイコーアドバンス製：T-900）を用いて固形分濃度 10 重量％に調整して使用した。

【0070】

上記方法によりドットパターンの密着強度を 5 回測定した結果、残存率は全て 100％であった。また、インキの濡れ指数は 31 dyne/cm であった。

【0071】

上記のパターンを印刷した導光板を用いて、下記方法によりバックライトユニットを作成し、初期及び高温高湿度試験（60°C、90%RH、500時間放置）後の表面平均輝度及び輝度斑を測定した。

ユニットの作成には、光源として冷陰極間を用い、光源用のリフレクタを使用し、ドットパターンを形成した面に反射シートを装着し、反対側の面（出光面）には光拡散シートを配置した。

結果を表 1 に記載する。

【0072】

【表 1】

	インキ種類	濡れ指数 (dyne/cm)	コロナ 放電処理	ハターン 残存率 (%)	平均輝度 (cd/m ²)		輝度斑 (%)	
					試験前	試験後	試験前	試験後
実施例1	(株)セイコーアドバンス OP-22	31	なし	100%	1420	1380	≤ ±10%	≤ ±10%
実施例2	(株)セイコーアドバンス SG-740	38	有り	100%	1380	1340	≤ ±10%	≤ ±10%
実施例3	同上	38	なし	85%	1170	1012	±10～20%	±20% ≤
実施例4	(株)セイコーアドバンス 2500	41	有り	85%	1150	980	±10～20%	±20% ≤
比較例1	(株)セイコーアドバンス HIP	45	有り	80%未満	810	測定不能	±20% ≤	測定不能

【0073】

〔実施例 2〕

インキに、ウレタン樹脂を主成分として含有するもの（セイコーアドバンス製：SG-740）を用い、パターン印刷前に、導光板表面にコロナ放電処理を行ったこと以外は、実施例 1 と同様の方法により導光板を成形した。

パターンの密着強度は、5 回全ての残存率が 100%、インキの濡れ指数は 38 dyne/cm であった。また、バックライトユニットを作成して評価した結果を表 1 に記載する。

【0074】

〔実施例 3〕

導光板表面にコロナ放電処理を行わなかったこと以外は、実施例 2 と同様の方法により導光板を成形した。

パターンの密着強度は、5 回の実施で残存率の平均が 85% であり、インキの濡れ指数は 38 dyne/cm であった。また、バックライトユニットを作成して評価した結果を表 1 に記載する。

【0075】

〔実施例 4〕

インキに、セイコーアドバンス製（商品名：2500）を用い、パターン印刷前に、導光板表面にコロナ放電処理を行ったこと以外は、実施例 1 と同様の方法により導光板を成形した。

パターンの密着強度は、5 回の実施で残存率の平均が 85% であり、インキの濡れ指数は 41 dyne/cm であった。また、バックライトユニットを作成して評価した結果を表 1 に記載する。

【0076】

〔比較例 1〕

インキに、セイコーアドバンス製（商品名：HIP）を用い、パターン印刷前に、導光板表面にコロナ放電処理を行ったこと以外は、実施例 1 と同様の方法により導光板を成形した。

パターンの密着強度は、残存率は 5 回の実施で 80% 未満の値であり、インキ

の濡れ指数は 45 dyne/cm であった。また、バックライトユニットを作成して評価した結果を表 1 に記載する。

【0077】

以上、実施例 1, 2, 3 及び比較例 1 の結果より、本発明の導光板は反射パターンの密着性に優れるために、バックライトの輝度低下や輝度斑の上昇が起きないことが確認された。

【0078】

〔実施例 5〕（容器の成形）

製造例 1 で得られた樹脂ペレットを用いて、シリンダー温度 300°C 、金型温度 140°C ($T_g - 2^\circ\text{C}$)、射出速度 $45 \text{ cm}^3/\text{s}$ 、射出圧 $1,000 \text{ kg/cm}^2$ 、保圧 800 kgf/cm^2 、背圧 70 kgf/cm^2 の条件で開口部の直径 120 mm 、底面部の直径 75 mm 、深さ 35 mm 、厚さ 2.4 mm の円形の深皿型容器を射出成形した。

【0079】

得られた容器の底面部に上記方法によりグラデーション付きの黒色のパターンをパッド印刷により形成した。インキは環化ゴムを主成分として含有するもの（十条ケミカル製製：5600 OPS）を用い、インキ希釈溶媒を用いて濃度 20% に調整して使用した。

【0080】

上記の黒色のパターンを印刷した容器を用いて、パターンの密着強度を測定した結果、残存率は 5 回全て 100% であった。また、インキの濡れ指数は 31 dyne/cm であった。該容器を用いて煮沸試験（ 100°C 、30 分）後のパターンの外観変化を観察したところ、変色、シワ、フクレ等の発生は観察されなかった。

結果を表 2 に記載する。

【0081】

【表 2】

	インキ種類	濡れ指数 (dyne/cm)	パターン 残存率 (%)	外観	
				煮沸前	煮沸後
実施例5	十条ケミカル(株) 5600 OPS	31	100%	変化なし	変化なし
実施例6	十条ケミカル(株) 2000 AP	42	88%	変化なし	変化なし
比較例2	十条ケミカル(株) 900 トロン	46	80%未満	変化なし	変色、シワ フクレ発生

【0082】

【実施例 6】

インキに、十条ケミカル製（商品名：2000 AP）を用いたこと以外は、実施例 3 と同様の方法により容器を成形して評価した結果、パターンの初期の密着強度は、5 回の実施で残存率の平均値が 88 % であり、インキの濡れ指数は 4

2 d y n e / c mであった。結果を表 2 に記載する。

【 0 0 8 3 】

〔比較例 2〕

インキに、十条ケミカル製（商品名：9 0 0 テترون）を用いたこと以外は、実施例 3 と同様の方法により容器を成形して評価した結果、文字パターンの初期の密着強度は、5 回の実施で残存率 8 0 % 未満の範囲の値であり、インキの濡れ指数は 4 6 d y n e / c mであった。結果を表 2 に記載する。

【 0 0 8 4 】

以上実施例 4，5 及び比較例 2 の結果より、本発明の要件である残存率 8 0 % 以上を満足する黒パターンを有する容器は、煮沸消毒後にパターンの変色、シワ、フクレ等の外観不良は発生しなかったのに比較して、比較例の容器は、パターンに変色、シワ、フクレが発生してしまうことが確認された。

【 0 0 8 5 】

【発明の効果】

本発明によれば、長時間の高温高湿度試験において、インキ層が界面剥離、変形、変色等を生じない成形体、すなわち、文字や模様の、（1）色褪せ、シワ、フクレ等の外観不良、（2）剥離による界面への空気や水の侵入による光学特性（例えば光の反射率等）の低下、等が生じない成形体が提供される。より具体的には、例えば反射パターンを有する導光板として使用したときに高温高湿度試験での輝度低下や輝度斑の上昇がなく、絵柄等を有する容器等として使用した場合には、煮沸試験において、形成した文字や模様の変色、シワやフクレなどの外観不良が生じない成形体が提供される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 長時間の高温高湿度試験において、色褪せ、シワ、フクレ等の外観不良、剥離による界面への空気や水の侵入による光学特性（例えば光の反射率等）の低下等が生じないような文字や模様がインキにより表された成形体を提供すること。

【解決手段】 脂環構造含有重合体からなり、インキにより文字又は模様が表された成形体であって、当該文字又は模様を含む 1 cm^2 の部分のテープ剥離試験における、文字又は模様を表すインキ部分の残存率が80%以上である成形体を用いる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第214974号
受付番号	59900729061
書類名	特許願
担当官	市川 勉 7644
作成日	平成11年 8月 3日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 7月29日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000229117]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
氏 名	日本ゼオン株式会社